

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 44 11 974 A 1

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
A61 L 27/00

21 Aktenzeichen: P 44 11 974.7  
22 Anmeldetag: 7. 4. 94  
43 Offenlegungstag: 12. 10. 95

DE 44 11 974 A 1

71 Anmelder:  
Keramed Medizintechnik GmbH, 90431 Nürnberg, DE

74 Vertreter:  
Abitz & Partner, 81679 München

72 Erfinder:  
Breme, Jürgen, Prof. Dr.-Ing., 66265 Heusweiler, DE;  
Friedrich, Bernd, Dr., 90455 Nürnberg, DE;  
Sattelberger, Siegfried, Dr.-Ing., 90431 Nürnberg, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 39 14 999 C1  
DE 38 06 870 C2  
DE 37 23 650 C2  
DE 43 11 772 A1  
DE 42 29 241 A1  
DE 41 26 800 A1  
DE 40 40 850 A1

DE 40 32 570 A1  
DE 40 09 337 A1  
DE 40 05 692 A1  
DE 39 18 562 A1  
DE 39 17 596 A1  
DE 39 17 211 A1  
US 51 69 597  
US 48 01 300  
US 47 84 159  
EP 05 55 033 A1  
WO 86 06 617

54 Implantate aus Titanwerkstoffen mit beschleunigtem Einwachsen des Knochens

57 Es werden hochdauerfeste Titanimplantate mit festhaften-  
der poröser Oberflächenschicht aus Titan oder einer Titan-  
Legierung beschrieben. Aufgrund der hohen Sinteraktivität  
der verwendeten hydrierten Titan bzw. Titan-Legierungspul-  
ver kann die metallische Bindung durch Diffusion, die eine  
hohe Haftfestigkeit gewährleistet, bei relativ niedrigen Tem-  
peraturen (600-900°C) durch Sintern vorgenommen werden.  
Diese Methode gewährleistet eine hohe Dauerfestigkeit des  
Implantates. Durch zusätzliches Aufbringen einer dünnen  
(ca. 1-2 µm) im Sol-Gel-Prozeß durch Dip Coating erzeugten  
Ca-Phosphat-Schicht wird der Knochen zum schnelleren  
Verwachsen mit dem Implantat angeregt.

DE 44 11 974 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft hochdauerfeste Titanimplantate mit festhaftenden porösen Oberflächenschichten aus Titan oder einer Titanlegierung sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Im Bereich der hochbelasteten Implantate wie Hüftendoprothesen oder Kniegelenke haben metallische Biomaterialien mit den entsprechenden geforderten mechanischen Eigenschaften, insbesondere einer guten Dauerfestigkeit, ihr Hauptanwendungsgebiet. Von den metallischen Biowerkstoffen sind nach heutigen Gesichtspunkten die Titanwerkstoffe die Biomaterialien der 1. Wahl, da sie den anderen metallischen Biomaterialien in ihrer Korrosionsbeständigkeit, Biokompatibilität, Bioadhäsion und Biofunktionalität weit überlegen sind. Die Korrosionsbeständigkeit, Biokompatibilität und Bioadhäsion resultieren aus einer oberflächlich stets vorhandenen bioinerten Oxidschicht. Die bioinerte Verhalten der Oxidschicht ist eine Folge ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaft. Aufgrund ihrer hohen thermodynamischen Stabilität tritt sie nämlich weder in einer direkten organischen Reaktion mit den Proteinen des umliegenden Gewebes in Wechselwirkung, wodurch Entzündungen bzw. Allergien hervorgerufen werden könnten, noch können indirekte anorganische Reaktionen durch übermäßige Auflösung von Metallionen in der Körperflüssigkeit und Transport in die Organe erfolgen. Dank einer hohen Dielektrizitätskonstante, die ähnlich oder sogar größer als die von Wasser ist, wird das Implantat mit der Oxidschicht von dem Knochen nicht als Fremdkörper erkannt, und der Knochen wächst in engem Kontakt zu dem Implantat. Es wurde z. B. nachgewiesen, daß er in der Lage ist, in kleinste Vertiefungen in der Implantatoberfläche (1 µm-Durchmesser) einzuwachsen. Der Vorteil bei Implantaten aus Titanwerkstoffen ist dabei darin zu sehen, daß aufgrund ihrer Biofunktionalität in diesen Bereichen der Vertiefungen eine Knochenneubildung, die sich vital (durchblutet) verhält, entsteht. Als Biofunktionalität kann der Quotient aus der wesentlichen mechanischen Eigenschaft (im Regelfall die Dauerfestigkeit) und dem Elastizitätsmodul definiert werden. Titanwerkstoffe haben von allen metallischen Biomaterialien mit ca. 100000 N/mm<sup>2</sup> den niedrigsten E-Modul und damit eine hohe Biofunktionalität. Der Wert der Biofunktionalität trägt der großen Bedeutung des E-Moduls Rechnung. Je niedriger er ist, desto besser werden funktionelle Lasten von Implantaten auf den Knochen übertragen. Es ist nämlich bekannt, daß bei Implantaten mit niedrigem E-Modul die Kräfte bzw. Spannungen besser auf den Knochen übertragen werden, wodurch eine Knochenneubildung stimuliert wird.

Da die beschriebenen günstigen Eigenschaften der Titanwerkstoffe bekannt sind, versucht man diese konsequent zu nutzen. Implantate aus Titanlegierungen mit Vertiefungen bzw. Erhöhungen in oder auf der Oberfläche bieten dem Knochen die Möglichkeit des Einwachsens, so daß eine Einzementierung des Implantates, die bekannterweise eine Reihe von Nachteilen besitzt, entfallen kann. Hüftprothesen aus Titanlegierungen können so zementfrei implantiert werden. Der Knochen wächst in Vertiefungen ein, wodurch als zusätzlicher Effekt durch die Zerlegung der Scherspannungen am Übergang Implantat/Knochen in Normal- und Schubspannungen eine bessere Verankerung erzielt wird. Idealerweise erfüllen poröse Oberflächenschichten diese Forderungen. Sie haben weiterhin den Vorteil einer

noch größeren Verminderung des E-Moduls in Richtung auf den E-Modul des Knochens, so daß ein nahezu isoelastisches Verhalten der Implantatoberfläche eingestellt werden kann. Da jedoch Titanlegierungen als kerbempfindlich bekannt sind, wird die Dauerfestigkeit von Implantaten mit poröser Oberflächenschicht bei unsachgemäßem Aufbringen der Schicht merklich vermindert. Als Produktionsmethoden zur Erzeugung dieser Oberflächenschichten kommen Sintern, Plasmabeschichten oder Diffusionsschweißen in Frage. Da für das Sintern bzw. Diffusionsschweißen relativ hohe Temperaturen benötigt werden (üblicherweise oberhalb der  $\alpha/\beta$ - bzw.  $\alpha+\beta/\beta$ -Übergangs-Temperatur) kann sich durch den ungünstigen  $\beta$ -Umwandlungsgefügezustand in Kombination mit der Kerbwirkung eine Verminderung der Dauerfestigkeit im Vergleich zum geschmiedeten, glatten Werkstoff von ca. 60% einstellen. Ein günstiges Verhalten wird beim Plasmabeschichten beobachtet. Die hierbei beobachtete Abnahme der Dauerfestigkeit gegenüber dem geschmiedeten Werkstoff beträgt nur ca. 10%. Aus diesem Grund hat sich diese Beschichtungsmethode, bei der Pulver aus Titan technischer Reinheit eingesetzt wird, als Stand der Technik in der Industrie zur Erzeugung poröser Schichten durchgesetzt. Eine ausführliche Beschreibung dieses Verfahrens befindet sich in der wissenschaftlichen Informationsschrift "Die PLASMAPORE-Beschichtung für die zementlose Verankerung von Gelenkendoprothesen" von Dr. W. Winkler-Gniewek, AESCULAP-Wissenschaftliche-Information im Selbstverlag der AESCULAP AG, Tuttlingen, November 1989.

Da beim Plasmaspritzen das Substrat, in diesem Fall das Implantat, kalt bleibt, kann bei derartigem Aufbringen der Schicht prinzipiell keine gute Verbindung der porösen Schicht mit dem Implantat erwartet werden. Es fehlt die chemische Bindung bzw. die Legierungsbildung, die zwar nachträglich durch Diffusionsschweißen oder Sintern erzielt werden könnte, wodurch jedoch, wie beschrieben, die Dauerfestigkeit stark vermindert würde. So besteht bei plasmagespritzten Schichten wegen Fehlens dieser chemischen Bindung oder Legierungsbildung nur eine relative Haftfestigkeit der Pulver auf dem Substrat, so daß einzelne Pulverpartikel unter Belastung leicht abgeschert werden können und im umliegenden Gewebe durch mechanische Reibeffekte Schädigung hervorrufen können.

Nach den im Stand der Technik bekannten Verfahren war es somit bislang nicht möglich, Implantate aus Titanwerkstoffen mit porösen Oberflächenschichten zur Verfügung zu stellen, die sowohl eine ausgezeichnete Dauerfestigkeit aufweisen als auch eine ausgezeichnete Haftung zwischen poröser Oberflächenschicht und Implantatgrundwerkstoff zeigen. Aufgabe der Erfindung ist es somit, Titanimplantate zur Verfügung zu stellen, die diese beiden Eigenschaften auf sich vereinigen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ein überraschend einfacher Weg gefunden worden, wie diese Aufgabe gelöst werden kann.

Die Erfindung betrifft Titanimplantate mit poröser Oberflächenschicht aus Titan oder einer Titanlegierung, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Dauerfestigkeit des Implantats maximal 15% geringer ist als die des glatten kerbfreien Implantatwerkstoffes und die Haftfestigkeit der porösen Schicht zum Implantat durch chemische Bindung oder Legierungsbildung erzeugt worden ist.

Es handelt es sich um hochdauerfeste Titanimplantate mit festhaftender poröser Oberflächenschicht aus Titan

oder einer Titanlegierung, die dadurch erhältlich sind, daß hydriertes Titan- bzw. Titanlegierungspulver auf den Titanimplantatgrundkörper aufgebracht und bei einer Temperatur unterhalb der  $\alpha/\beta$ - bzw.  $\alpha + \beta/\beta$ -Übergangstemperatur des Titans bzw. der Titanlegierung gesintert wird.

Die Erfindung betrifft auch das geschilderte Verfahren zur Herstellung der Implantate. Das hydrierte Titan- bzw. Titanlegierungspulver wird dabei auf beliebige Weise auf den Titanimplantatgrundkörper, der aus Titan oder einer geeigneten Titanlegierung besteht, aufgebracht, wobei das Aufbringen vorzugsweise durch Auftragsintern (z. B. Maskenverfahren) bei einer relativ niedrigen Temperatur im Bereich von etwa 600°C bis 900°C erfolgt. Ebenfalls eignen sich Spritzverfahren (z. B. Plasmaspritzen) vorzugsweise bei Temperaturen unterhalb der Hydridzersetzungstemperatur.

Die Verbesserung der Haftfestigkeit unter Vermeidung der sonst notwendigen hohen Sinter- bzw. Diffusionsschweißtemperaturen und der damit verbundenen Verringerung der Dauerfestigkeit wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß als Titanpulver bzw. Titanlegierungspulver ein solches eingesetzt wird, das sich noch im hydrierten Zustand befindet. Normalerweise wird zur Herstellung von Pulvern aus Titan bzw. Titanlegierungen das HDH-Verfahren angewandt. Bei diesem Verfahren wird der Werkstoff durch Hydrieren versprödet, so daß das Vermahlen des Werkstoffs zu Pulver gewünschter Fraktionen erleichtert wird. Anschließend wird dann im Vakuum dehydriert und ein wasserstofffreies Pulver erzeugt. Dieses Pulver dient dann zur Herstellung der porösen Oberflächenschichten.

Überraschenderweise hat sich jedoch gezeigt, daß sich die Titan- bzw. Titanlegierungspulver im noch hydrierten Zustand wesentlich leichter sintern lassen als die dehydrierten Pulver. Die Folge davon ist, daß die Pulver im hydrierten Zustand bereits weit unterhalb, vorzugsweise 100°C, insbesondere 200°C unterhalb der  $\alpha/\beta$ - bzw.  $(\alpha + \beta)/\beta$ -Umwandlungstemperatur der jeweiligen Werkstoffe versintern, wobei die erforderliche Porosität durch Wahl der Pulverkorngröße, der Beschichtungsparameter und der entsprechenden Sinter Temperatur und/oder -zeit eingestellt werden kann.

Das Hydrieren von Werkstoffen zum Verspröden, d. h. die erste Stufe des HDH-Verfahrens ist bekannt und in der Literatur hinreichend beschrieben. So beispielsweise in "Large-scale Production and Quality Assurance of Hydrogen Storing (Battery)-Alloys", International Symposium on Metals Hydrogen Systems, Sweden/Uppsala, 8.-12. 6.1992, oder Dr. B. Friedrich "Production of High Purity TiAl-based Powders", Plasma-Technik-Symposium, Luzern/CH 5.-7. Juni 1991, Dr. B. Friedrich/W. Kalb/R. Pechloff.

Das sich noch im hydrierten Zustand befindliche Pulver aus Titan bzw. Titanlegierung kann dann, wie schon oben erwähnt, beispielsweise durch Sinter- und Spritzverfahren, aufgebracht werden. Durch ein anschließendes Tieftemperatursintern wird die erwünschte chemische oder metallische Bindung, die für eine hohe Haftfestigkeit der Pulverschicht auf dem Implantatsubstrat sorgt, erzielt.

Bei der bevorzugten Methode wird die poröse Schicht direkt durch Tieftemperatursintern aufgebracht, wobei entsprechend Fig. 1 Keramikhalbschalen benutzt werden können, die ein gewünschtes Volumen an Pulver aufnehmen, in das dann das Implantat eingebettet wird. Bei der niedrigen Sinter Temperatur von bei-

spielsweise ca. 700°C tritt noch keine Wechselwirkung mit der Keramik auf. Da der Sintervorgang im Vakuum statt findet, erfolgt gleichzeitig auch eine erwünschte Dehydrierung der Pulverschicht.

Im Stand der Technik ist zur Herstellung der porösen Oberflächenschichten auf den Implantatgrundkörpern bislang nur Titan verwendet worden. Titanlegierungen sind nicht in Betracht gezogen worden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung dagegen sind Titanlegierungen zur Herstellung der porösen Oberflächenschichten bevorzugt. Durch den Einsatz von Titanlegierungen werden höhere Festigkeiten und Dauerfestigkeiten erzielt. Titanlegierungspulver haben im porös gesinterten Zustand eine höhere Festigkeit als eine poröse Schicht aus Titan, so daß dadurch ein zusätzlicher Vorteil erzielt wird. Verwendet werden können neben Titan technischer Reinheit alle Titanlegierungen, die als biokompatibel gelten, wie z. B. TiAl<sub>6</sub>V<sub>4</sub> oder Legierungen, die speziell für biomedizinische Zwecke entwickelt wurden (s. S.G. Steinemann, "Evaluation of Biomaterials", (Eds. G.D. Winter, J.P.L. Leray, K. de Groot), J. Willey and Sons, Chichester (1980)). Titanlegierungen mit hohem  $\beta$ -Anteil besitzen einen geringeren E-Modul als Titan technischer Reinheit, so daß sich aufgrund des Einsatzes der Legierungen als weiterer Vorteil ein dem Knochen noch ähnlicheres isoelastisches Verhalten mit verbesserter Lastübertragung und funktioneller Knochenneubildung einstellt.

Bevorzugte Beispiele für dieses Verhalten sind  $(\alpha + \beta)$ -Legierungen mit hohem  $\beta$ -Anteil oder reine  $\beta$ -Legierungen. So besitzen beispielsweise hoch tantalhaltige  $(\alpha + \beta)$ -Legierungen, etwa mit einem Gehalt von 30 Gew.-% Tantal (TiTa30), einen im Vergleich zu Titan technischer Reinheit um 20% verminderten E-Modul. Eine weitere Verminderung um ca. 20% in Richtung auf den E-Modul des Knochens ist durch eine Wärmebehandlung möglich, mit deren Hilfe in der Legierung TiTa30 ein martensitisches Gefüge eingestellt wird. Ähnliche Ergebnisse sind bei hoch niobhaltigen Legierungen, z. B. TiNb30 zu beobachten. Bevorzugt sind somit TiTa-Legierungen bzw. TiNb-Legierungen, die 30 bis 50 Gew.-% Ta bzw. Nb enthalten. Andere Titanlegierungen sind jedoch mit ähnlichem Erfolg einsetzbar, so z. B. allgemein biokompatible bzw. essentielle Spurenelemente enthaltende Legierungen TiX, wobei X ein  $\beta$ -stabilisierendes Element ist, z. B. außer Ta und Nb auch Mn und Fe. Mn und Fe werden in Mengen von < 10 Gew.-% in den Ti-Legierungen enthalten sein.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird neben der hohen Dauerfestigkeit des Implantats und der gleichzeitig guten Haftfestigkeit zwischen poröser Oberfläche und Implantatsubstrat zusätzlich für ein verbessertes Einwachsen des Knochens, d. h. für eine verbesserte Bioadhäsion gesorgt.

Zementfrei implantierte Titanimplantate dürfen in der Anfangsphase nach der Operation für ca. 100 Tage nur gering belastet werden, um Relativbewegungen zwischen dem Knochen und dem Implantat zu vermeiden. Die ca. 100 Tage werden vom Knochen benötigt, um in engem Kontakt mit dem Implantat in oberflächliche Vertiefungen einzuwachsen und so eine mechanische Verankerung herzustellen. Es ist andererseits bekannt, daß bioaktive Substanzen, wie z. B. Hydroxylapatit, in der Lage sind, mit dem Knochen eine chemische Bindung einzugehen, die in kürzerer Zeit erfolgt. Bei Hydroxylapatit handelt es sich jedoch um eine keramische Masse, die wie andere Keramiken nicht in der Lage ist, Zugspannungen bzw. Biegewechselspannungen, wie

sie z. B. bei Hüftgelenkimplantaten auftreten, aufzunehmen. Deshalb bietet es sich an, einen Verbundwerkstoff herzustellen, bei dem der metallische Werkstoff als tragende Strukturkomponente dient und eine aufgebrachte Schicht aus Hydroxylapatit die Bindung mit dem Knochen erzeugt. Technisch werden solche Schichten bereits durch Plasmaspritzen von Hydroxylapatit realisiert. Diese Schichten haben technologiebedingt relativ große Dicken (50–400 µm). Diese Systeme haben jedoch verschiedene Nachteile. Zum einen bleibt das Implantat als Substrat bei dem Plasmaspritzvorgang kalt, so daß keine feste chemische Bindung durch Diffusion erzeugt werden kann. Eine nachträgliche Glühbehandlung führt zwangsläufig zu einer Rißbildung in der Hydroxylapatitschicht, da aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten Metall/Keramik-Zugspannungen im Bereich der Keramik entstehen, die zum Versagen durch Rißbildung führen. Ein weiterer Nachteil ist die verfahrensbedingte Dicke der Schicht auf der Implantatoberfläche. Die bei Belastung des Implantates auftretenden Biegespannungen (Zug- und Druckspannungen) haben nämlich im Randfaserbereich, wie Fig. 2 am Beispiel des Biegestabes zeigt, ihre maximalen Werte, was in der Keramik auf der Seite der Zugspannungen (z. B. laterale Seite einer Hüftendprothese) zum Versagen durch Rißbildung führen muß. Es hat sich jedoch gezeigt, daß diese Problematik dadurch gelöst werden kann, daß dünne Schichten aus Hydroxylapatit (einige µm) auf die beschriebene poröse isoelastische Schicht, in die der Knochen einwachsen soll, aufgebracht werden. Diese Schichten werden vorzugsweise mit Hilfe des Sol-Gel-Prozesses erzeugt. Bei diesem Verfahren wird gelöstes CaO mit einem P-haltigen Alkyl PO(OR)<sub>3</sub> zu einem Sol gemischt, in das das Implantat getaucht wird. Bei Erwärmung kommt es unter Hydrolyse zu einer Gel-Bindung auf dem Implantat. Das so erzeugte Gel bildet nach einer Glühung bei höherer Temperatur (ca. 600–1200°C) eine Ca-Phosphatverbindung (z. B. Hydroxylapatit). Bei einem bevorzugten Beispiel wird CaO mit Trimethylphosphat (PO(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) gemischt. Der Vorteil der durch den Sol-Gel-Prozeß erzeugten dünnen Schicht ist, daß auch die Innenwände der Poren mit der Ca-phosphathaltigen Keramik belegt werden. Die Keramik kann aber auch auf andere Weise erzeugt werden. So kann der Hydroxylapatit durch DIP-coating, Aufstreichen, Aufspritzen oder durch Elektrophorese auf die poröse Schicht aufgebracht werden, und anschließend wird dann bei Temperaturen oberhalb von 600°C und vorzugsweise im Bereich von 600°C bis 1200°C gegläht. Die Keramik hat nicht die Aufgabe, wie bei den "dicken" Schichten geschildert, Spannung aufzunehmen. Sie soll nur den Knochen zum Wachstum stimulieren, diesen in die Vertiefungen der porösen Schicht "locken" und so das Einwachsen beschleunigen, um die Zeit der geringen Belastung während der ersten 100 Tage nach der Implantation abzukürzen. Dazu ist es keineswegs erforderlich, daß ein Ca:P-Verhältnis in der Keramik eingestellt wird, das reinem Hydroxylapatit entspricht. Vielmehr kann erwartet werden, daß z. B. bei höherem Wassergehalt oder z. B. bei verändertem Ca:P-Verhältnis beim Einstellen von Tricalciumphosphatgehalten die Reaktion mit dem Knochen beschleunigt wird. Solche Variationen der Zusammensetzung können durch verschiedene Herstellungsparameter im Sol-Gel-Prozeß wie Grad oder Hydrolysierung, Höhe der Glühtemperatur oder Verhältnis CaO/PO(OR)<sub>3</sub> gesteuert werden.

# Patentansprüche

1. Titanimplantat mit poröser Oberflächenschicht aus Titan oder einer Titanlegierung, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauerfestigkeit des Implantats maximal 15 % geringer ist als die des glatten kerbfreien Implantatwerkstoffes und die Haftfestigkeit der porösen Schicht zum Implantat durch chemische Bindung oder Legierungsbildung erzeugt wurde.
2. Titanimplantat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Bindung oder die Legierungsbildung durch Diffusion erzeugt wird.
3. Titanimplantat nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Schicht aus hydriertem Titan- bzw. Titanlegierungspulver durch Auftragssintern (Maskenverfahren) bei Temperaturen im Bereich von 600°C–900°C oder durch spritztechnologische Verfahren und anschließendem Sintern bei Temperaturen im Bereich von 600°C bei 900°C erzeugt wurde.
4. Titanimplantat nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Schicht aus einer Ti-Legierung besteht.
5. Titanimplantat nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Schicht aus einer biokompatiblen bzw. essentielle Spurenelemente enthaltenden Legierung TiX besteht, wobei X ein  $\beta$ -stabilisierendes Element ist, z. B. Ta (30–50 Gew.-%), Nb (30–50 Gew.-%), Mn (< 10 Gew.-%), Fe (< 10 Gew.-%).
6. Titanimplantat nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sich auf der porösen Schicht und in den Poren eine dünne Schicht aus einer CaPO<sub>4</sub>-haltigen Keramik befindet, deren Dicke unter 10 µm, vorzugsweise 1–2 µm, beträgt.
7. Titanimplantat nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Keramik mit Hilfe von Sol-Gel-Prozessen hergestellt wurde.
8. Titanimplantat nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Keramik Hydroxylapatit durch DIP-coating, Aufstreichen, Aufspritzen oder durch Elektrophorese auf die poröse Schicht aufgebracht und anschließend bei Temperaturen oberhalb von 600°C und vorzugsweise im Bereich von 600°C bis 800°C gegläht wird.
9. Titanimplantat nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Tricalciumphosphatanteil in der Keramik 0–50% beträgt.
10. Hochdauerfestes Titanimplantat mit festhaftender poröser Oberflächenschicht aus Titan oder einer Titanlegierung, dadurch erhältlich, daß hydriertes Titan- bzw. Titanlegierungspulver auf den Titanimplantatgrundkörper aufgebracht und bei einer Temperatur unterhalb der  $\alpha/\beta$ - bzw. ( $\alpha + \beta$ )/ $\beta$ -Umwandlungstemperatur des Titans bzw. der Titanlegierung gesintert wird.
11. Titanimplantat nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Sintertemperatur anwendet, die in einem Bereich von 600°C bis 900°C liegt.
12. Titanimplantat nach Anspruch 10, dadurch er-

hältlich, daß das hydrierte Titan-bzw. Titanlegierungspulver durch spritztechnologische Verfahren aufgebracht und anschließend in einem Temperaturbereich von 600°C bis 900°C gesintert wird.

13. Titanimplantat nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch erhältlich, daß man eine Sintertemperatur anwendet, die etwa 100°C, vorzugsweise etwa 200°C unterhalb der  $\alpha/\beta$ - bzw.  $(\alpha + \beta)/\beta$ -Umwandlungstemperatur des Titans bzw. der Titanlegierung liegt.

14. Titanimplantat nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch erhältlich, daß zur Herstellung der porösen Schicht eine Ti-Legierung verwendet wird.

15. Titanimplantat nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch erhältlich, daß zur Herstellung der porösen Schicht eine biokompatible bzw. essentielle Spurenelemente enthaltende Legierung TiX verwendet wird, wobei X ein  $\beta$ -stabilisierendes Element ist, z. B. Ta (30—50 Gew.-%), Nb (30—50 Gew.-%), Mn (< 10 Gew.-%), Fe (< 10 Gew.-%).

16. Titanimplantat nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die poröse Schicht und in deren Poren eine dünne Schicht aus einer  $\text{CaPO}_4$ -haltigen Keramik aufbringt, deren Dicke unter 10  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 1 bis 2  $\mu\text{m}$ , beträgt.

17. Titanimplantat nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch erhältlich, daß man die Keramik mit Hilfe von Sol-Gel-Prozessen erzeugt.

18. Titanimplantat nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch erhältlich, daß zur Herstellung der Keramik Hydroxylapatit durch DIP-coating, Aufstreichen, Aufspritzen oder durch Elektrophorese auf die poröse Schicht aufgebracht und anschließend bei Temperaturen oberhalb von 600°C und vorzugsweise im Bereich von 600°C bis 800°C gegläut wird.

19. Titanimplantat nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 18, dadurch erhältlich, daß der Tricalciumphosphatanteil in der Keramik 0 bis 50% beträgt.

20. Verfahren zur Herstellung von Titanimplantaten mit poröser Oberflächenschicht aus Titan oder einer Titanlegierung, dadurch gekennzeichnet, daß hydriertes Titan- bzw. Titanlegierungspulver auf den Titanimplantatgrundkörper aufgebracht und bei einer Temperatur unterhalb der  $\alpha/\beta$ - bzw.  $(\alpha + \beta)/\beta$ -Umwandlungstemperatur des Titans bzw. der Titanlegierung gesintert wird.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Sintertemperatur anwendet, die in einem Bereich von 600°C bis 900°C liegt.

22. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrierte Titan- bzw. Titanlegierungspulver durch spritztechnologische Verfahren aufgebracht und anschließend in einem Temperaturbereich von 600°C bis 900°C gesintert wird.

23. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Sintertemperatur anwendet, die etwa 100°C, vorzugsweise etwa 200°C unterhalb der  $\alpha/\beta$ - bzw.  $(\alpha + \beta)/\beta$ -Umwandlungstemperatur des Titans bzw. der Titanlegierung liegt.

24. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der porösen Schicht eine Ti-Legierung

verwendet.

25. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der porösen Schicht eine biokompatible bzw. essentielle Spurenelemente enthaltende Legierung TiX verwendet wird, wobei X ein  $\beta$ -stabilisierendes Element ist, z. B. Ta (30—50 Gew.-%), Nb (30—50 Gew.-%), Mn (< 10 Gew.-%), Fe (< 10 Gew.-%).

26. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die poröse Schicht und in deren Poren eine dünne Schicht aus einer  $\text{CaPO}_4$ -haltigen Keramik aufbringt, deren Dicke unter 10  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 1 bis 2  $\mu\text{m}$ , beträgt.

27. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß man die Keramikschicht mit Hilfe von Sol-Gel-Prozessen erzeugt.

28. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Keramik Hydroxylapatit durch DIP-coating, Aufstreichen, Aufspritzen oder durch Elektrophorese auf die poröse Schicht aufgebracht und anschließend bei Temperaturen oberhalb von 600°C und vorzugsweise im Bereich von 600°C bis 800°C gegläut wird.

29. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß der Tricalciumphosphatanteil in der Keramik 0 bis 50% beträgt.

- Leerseite -